

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-016577  
(43)Date of publication of application : 20.01.1995

(51)Int.Cl.

C02F 1/58

(21)Application number : 05-161257

(71)Applicant : MISUZU KOGYO:KK

(22)Date of filing : 30.06.1993

(72)Inventor : OHIGATA MASANORI  
MACHIDA TETSUO

## (54) TREATING METHOD OF FLUOROBORATE-CONTAINING WASTE LIQUID

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To remove highly harmful ions without heating by adding aluminum, ferric chloride waste liquid and iron powder to fluoroborate-containing waste water and reacting therein, also adding a calcium compound to a reacted material and neutralizing.

**CONSTITUTION:** When fluoroborate-containing waste water such as waste liquid of soldering is treated, an aluminum hydroxide is used as an aluminum compound for adding aluminum or an aluminum compound, together with ferric chloride waste liquid and iron powder and reacted therein, adding a calcium compound to a reacted material and neutralized in the treatment of fluoroborate-containing waste water such as waste liquid of soldering, the aluminum hydroxide is used suitably and the adding amount is 70wt.% of the fluorine amount in the waste water, preferably 80wt.% or more. The ferric chloride waste liquid is the liquid formed in the etching of electronic parts, and the ferric chloride ions in the waste liquid are removed by the reaction with the iron powder and turned into ferrous iron ions, and precipitated as a hydroxide and treated at the same time of treating the waste water.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.06.1993  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number] 2097134  
[Date of registration] 02.10.1996  
[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of extinction of right] 07.02.2002

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-16577

(43)公開日 平成7年(1995)1月20日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 2 F 1/58

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

M

審査請求 有 請求項の数 3 O.L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平5-161257

(22)出願日

平成5年(1993)6月30日

(71)出願人 593125551

株式会社みすず工業

長野県長野市大字大豆島4020番地3

(72)発明者 大日方 正憲

長野県長野市大字大豆島4020番地3 株式  
会社みすず工業内

(72)発明者 町田 哲郎

長野県長野市大字大豆島4020番地3 株式  
会社みすず工業内

(74)代理人 弁理士 細貫 隆夫 (外1名)

(54)【発明の名称】 ホウフッ化物含有廃液の処理方法

(57)【要約】

【目的】 加熱処理が不要で、また高度の有害イオンの除去ができるホウフッ化物含有廃液の処理方法を提供する。

【構成】 ホウフッ化物含有廃液に、アルミニウムもしくはアルミニウム化合物、塩化第2鉄廃液、および鉄粉を加えて反応させ、該反応物にカルシウム化合物を添加して中和することを特徴としている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホウフッ化物含有廃液に、アルミニウムもしくはアルミニウム化合物、塩化第2鉄廃液、および鉄粉を加えて反応させ、該反応物にカルシウム化合物を添加して中和することを特徴とするホウフッ化物含有廃液の処理方法。

【請求項2】 アルミニウム化合物が水酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項1記載のホウフッ化物含有廃液の処理方法。

【請求項3】 水酸化アルミニウムの添加量がホウフッ化物含有廃液中のフッ素量の70wt%以上、好ましくは80wt%以上添加することを特徴とする請求項2記載のホウフッ化物含有廃液の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はホウフッ化物含有廃液の処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ホウフッ化物含有廃液は主としてはなんだめっきの廃液として生じる。このホウフッ化物含有廃液中のフッ素は環境に与える影響が大きいことから、廃液中の濃度が15ppm以下という規制がなされている。一般に単にフッ素化合物が混入する廃液であれば、水酸化カルシウム等を添加することにより、フッ化カルシウムとして沈殿させて容易に除去できる。しかしながらホウ酸が混入したホウフッ化物として存在するとその除去処理が極めて困難になってくる。従来のホウフッ化物含有廃液の処理方法は、廃液のpHを1~2に調整して、アルミニウム塩(硫酸バンド)またはカルシウム塩(塩化カルシウム)を添加し、80℃~100℃に2時間位加熱して加水分解を起こさせ、その後石灰乳により中和するものであった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の処理方法では、アルミニウム塩の添加量を増やしたり反応時間を長くとっても、処理水中に数百ppmのフッ素が残ってしまうのが現状であり、河川に放流する場合には希釈して基準をクリアーするしかなかった。また上記処理方法では、80℃~100℃に加熱する加熱工程が必須のことから、処理コストが増大し、また甚だ危険な作業が伴うという問題点があった。

【0004】 本発明は上記問題点を解決すべくなされたものであり、その目的とするところは、加熱処理が不要で、また高度の有害イオンの除去ができるホウフッ化物含有廃液の処理方法を提供するにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記目的を達成するため次の構成を備える。すなわち、ホウフッ化物含有廃液に、アルミニウムもしくはアルミニウム化合物、塩化第2鉄廃液、および鉄粉を加えて反応させ、該反応

物にカルシウム化合物を添加して中和することを特徴としている。アルミニウム化合物は水酸化アルミニウムを用いると好適である。また、水酸化アルミニウムの添加量はホウフッ化物含有廃液中のフッ素量の70wt%以上、好ましくは80wt%以上添加するとよい。

## 【0006】

【作用】 塩化第2鉄廃液は電子部品のエッチング処理の廃液等として生じる。塩化第2鉄廃液中の第2鉄イオンは鉄粉との反応により還元されて第1鉄イオンとなり、

10 さらに水酸化物となって沈殿する。水酸化アルミニウムはそれ自体溶解度が低いものであるが、第2鉄イオンが第1鉄イオンに還元される反応中におかれることで、理由は定かでないが廃液中に溶解しやすくなり、これによりホウフッ化物の錯体が分解され、石灰乳によりフッ化カルシウムとして沈殿するものと考えられる。

## 【0007】

## 【実施例】

## 実施例1.

## 1) 廃液条件

20	原液濃度	28600 ppm
	処理量	2.8 m <sup>3</sup>
	F含有量	80 Kg
	2) 添加薬品量	
	A1(OH) <sub>3</sub>	200 Kg
	A1として	6.9 Kg (フッ素の86%)
	塩化第2鉄廃液	1.0 m <sup>3</sup> (Fe = 15000 0 ppm)
	Feとして	150 Kg
	鉄粉	60 Kg
30	石灰乳	当量

## 3) 結果

反応時間	12 時間
反応温度	25 ℃
F濃度	12.0 ppm

## 【0008】 実施例2.

## 1) 廃液条件

原液濃度	36600 ppm
処理量	1.6 m <sup>3</sup>
F含有量	57.6 Kg
2) 添加薬品量	
A1(OH) <sub>3</sub>	150 Kg
A1として	5.1 Kg (フッ素の88%)
塩化第2鉄廃液	2.0 m <sup>3</sup> (Fe = 15000 0 ppm)
Feとして	300 Kg
鉄粉	50 Kg
石灰乳	当量
3) 結果	
反応時間	12 時間
反応温度	30 ℃

(3)			4		
F濃度	9.1	ppm	A1(OH) <sub>3</sub>	400	Kg
【0009】実施例3.			A1として	138	Kg (フッ素の92%)
1) 廃液条件			塩化第2鉄廃液	2.5	m <sup>3</sup> (Fe = 15000
原液濃度	50000	ppm	0 ppm)		
処理量	1.7	m <sup>3</sup>	Feとして	375	Kg
F含有量	85	Kg	鉄粉	100	Kg
2) 添加薬品量			石灰乳	当量	
A1(OH) <sub>3</sub>	200	Kg	3) 結果		
A1として	69	Kg (フッ素の80%)	反応時間(時間)	反応温度(℃)	F濃度(ppm)
塩化第2鉄廃液	1.0	m <sup>3</sup> (Fe = 15000	10	1	928
0 ppm)			2	31	624
Feとして	150	Kg	4	28	63
鉄粉	60	Kg	6	28	44
石灰乳	当量		12	27	4
3) 結果			24	23	不検出
反応時間	12	時間	【0012】実施例6.		
反応温度	44	℃	1) 廃液条件		
F濃度	18	ppm	原液濃度	9000	ppm
【0010】実施例4.			処理量	1.6	m <sup>3</sup>
1) 廃液条件			20 F含有量	14	Kg
原液濃度	30000	ppm	A1(OH) <sub>3</sub>	200	Kg
処理量	5	m <sup>3</sup>	A1として	69	Kg (フッ素の4.8倍)
F含有量	150	Kg	塩化第2鉄廃液	1.5	m <sup>3</sup> (Fe = 15000
2) 添加薬品量			0 ppm)		
A1(OH) <sub>3</sub>	300	Kg	Feとして	225	Kg
A1として	104	Kg (フッ素の70%)	鉄粉	60	Kg
塩化第2鉄廃液	2.5	m <sup>3</sup> (Fe = 15000	石灰乳	当量	
0 ppm)			30 3) 結果		
Feとして	375	Kg	反応時間	1	時間
鉄粉	100	Kg	反応温度	46	℃
石灰乳	当量		F濃度	1260	ppm
3) 結果			反応時間	16	時間
反応時間	12	時間	反応温度	42	℃
反応温度	30	℃	F濃度	不検出	
F濃度	13	ppm	【0013】実施例7. 添加する水酸化アルミニウムの量を一定にして(アルミニウムとしてフッ素の74%)、塩化第2鉄廃液および鉄粉の量を変化させ、それに伴う処理後のフッ素濃度を測定した。その結果を表1に示す。		
反応時間	16	時間	【0014】		
反応温度	26	℃	【表1】		
F濃度	不検出				
【0011】実施例5.					
1) 廃液条件					
原液濃度	30000	ppm			
処理量	5	m <sup>3</sup>			
F含有量	150	Kg			
2) 添加薬品量					

5

6

	1	2	3	4
処理量 m <sup>3</sup>	2	2	2	2
塩化第2鉄 廃液 m <sup>3</sup>	2	1.5	1	0.5
鉄粉 kg	50	37.5	25	12.5
鉄合計 kg	350	263	175	87.5
水酸化74%	125	125	125	125
4時間反応 F濃度	不検出 反応温度 45°C	55ppm 反応温度 36°C	200ppm 反応温度 30°C	500ppm 反応温度 25°C
8時間反応 F濃度		不検出	96ppm	400ppm
12時間反応 F濃度			15ppm	310ppm
24時間反応 F濃度			不検出	42ppm

処理原液 F = 29000 ppm  
 塩化第2鉄廃液 Fe = 15000 ppm

## 【0015】比較例1.

## 1) 廃液条件

原液濃度 30000 ppm

処理量 1.6 m<sup>3</sup>

F含有量 48 kg

## 2) 添加薬品量

A1(OH)<sub>3</sub> 75 kg

A1として 25 kg (フッ素の52%)

塩化第2鉄廃液 2.0 m<sup>3</sup> (Fe = 15000  
0 ppm)

Feとして 300 kg

鉄粉 60 kg

石灰乳 当量

## 3) 結果

反応時間 16 時間

F濃度 309 ppm

## 【0016】比較例2.

## 1) 廃液条件

原液濃度 33100 ppm

処理量 5.0 m<sup>3</sup>

F含有量 165.5 kg

2) 添加薬品量

A1(OH)<sub>3</sub> 275 kgA1として 95 kg (フッ素の52%)  
塩化第2鉄廃液 2.5 m<sup>3</sup> (Fe = 15000

0 ppm)

Feとして 375 kg

鉄粉 100 kg

石灰乳 当量

3) 結果

反応時間 16 時間

反応温度 30 °C

F濃度 199 ppm

## 【0017】

【0018】 [考察] 塩化第2鉄廃液中の第2鉄イオンは鉄粉との反応により還元されて第1鉄イオンとなり、さらに水酸化物となって沈殿する。水酸化アルミニウムはそれ自体溶解度が低いものであるが、第2鉄イオンが第1鉄イオンに還元される反応中におかれることで、理由は定かでないが廃液中に溶解しやすくなり、これによりホウフッ化物の錯体が分解され、石灰乳によりフッ化カルシウムとして沈殿するものと考えられる。このように、塩化第2鉄廃液をホウフッ化物含有廃液と混合することで、ホウフッ化物錯体の分解が促進され、フッ化カルシウムとして沈殿させることができる。水酸化アルミニウムの添加量が重要であり、実施例1～6および比較

例1、2から明らかなようにフッ素量の70wt%以上で効果があり、最適には80wt%以上が好ましい。なお過剰に添加しても処理時間にそれほど有為差は認められない（実施例6）。これに比較して塩化第2鉄廃液および鉄粉の添加量は処理時間に影響がある。すなわち表1から明らかなように、水酸化アルミニウムが所定量以上添加されれば、塩化第2鉄廃液および鉄粉の添加量が多いほど処理時間が短縮されることがわかる。なお、反応温度は加熱したわけではなく、自然上昇温度であるが、それほどの温度上昇ではなく、反応槽の耐熱構造はほとんど不要である。また水酸化アルミニウムなどの

効果はないが、アルミニウムもしくは硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム等のアルミニウム化合物を用いてよい。これらアルミニウム、アルミニウム化合物でも、ホウフッ化物含有廃液と塩化第2鉄廃液の同時処理、および処理率の向上が認められた。

【0019】

【発明の効果】本発明によれば、上述したように、ホウフッ化物含有廃液と塩化第2鉄廃液とを同時に処理でき、かつ有害イオンの除去を高度に達成できる。しかも反応温度は低温であり、装置の簡易化、作業の安全化が図れる。